

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

206 908

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 10 G 33/06

IT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 10 G/ 2336 024

(22) 28.09.81

(45) 08.02.84

VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT; DD;  
SCHINDLER, DIETER, DIPL.-CHEM.; SACHSE, JUERGEN, DIPL.-ING.; SCHALLER, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.;  
HEBISCH, HEINZ, DIPL.-CHEM.; DD;  
ENGEMANN, HORST, DIPL.-ING.; CHLECHOWITZ, GISELA; WEDEKIND, KARIN; SCHMIDT, HERRMANN; DD;  
siehe (72)  
WILDGRUBE, UWE ABT. FPS D. DIREKT. F/E VEB PCK SCHWEDT 1330 SCHWEDT

VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON EMULGIERTEM WASSER AUS KOHLENWASSERSTOFFEN

) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von emulgiertem Wasser aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Erdölfraktionen bis 673K siedend, wobei die flüssigen Produkte bei Temperaturen bis zu 343K, bevorzugt bis 313K, über ein kombiniertes Filtermaterial abgetrennt werden. Die anfallenden Produkte sind völlig „klar und durchsichtig“ und trüben sich bei Abkühlung auf Raum- und Lagertemperatur nicht wieder. Das Verfahren ist zur Abtrennung von Wasserspuren bei flüssigen organischen Massenprodukten geeignet und zeigt gute Ergebnisse, wo das Wasser durch Emulgatoren besonders stabil in der organischen Phase dispergiert ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Filtrationsverfahren mit einem kombinierten Filtermaterial bestehend aus besonders vorbehandelten Sanden mit einem Quarzanteil und Ionenaustauscher, die saure und/oder basische Tauscherzentren besitzen, angewendet wird.

233602 4

Titel der Erfindung

Verfahren zur Abscheidung von emulgiertem Wasser aus Kohlenwasserstoffen

C 10 G

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, emulgiertes Wasser aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Erdölfraktionen mit einem Siedeende bis 673 K, abzuscheiden.

Es wird vorzugsweise zur Abtrennung von Wasserspuren aus primären Erdöldestillaten und aus Erdöldestillat-Raffinaten eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß zur Wasserabreicherung aus Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere aus Erdölfraktionen, Abscheideverfahren zur Anwendung kommen, bei denen das zutrennende Gemisch durch Kies, Metall- und Plastespäne, Metallwendeln, speziell geformte Keramikkörper und Glasfasern geleitet wird, die eine hohe spezifische Belastung gestatten, aber den Wassergehalt nur bis zu einer Größenordnung von 500 - 1000 ppm in der organischen Phase absenken.

Diese Größenordnung liegt deutlich über der Sättigungsgrenze des physikalisch gelösten Wassers in Temperaturbereichen unterhalb 353 K.

Bei den bekannten Verfahren erfolgt die Wasserabscheidung besonders dann ungenügend, wenn Emulsionen gebrochen werden sollen, die durch Strippen von Erdölfraktionen mittels Wasserdampf und nachfolgender Abkühlung der Erdölfraktionen entstanden sind.

Bei erhöhten Temperaturen löst sich Wasser in der organischen Phase, das durch Herabsetzung der Löslichkeit

in Folge der Abkühlung in sehr kleinen Tropfen aus der organischen Phase ausfällt und zu einer stabilen Trübung der Erdölfraktionen führt. Besonders problematisch und mit hohem technischen Aufwand behaftet ist die Wasserspurenentfernung aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wenn sich zusätzlich oberflächenaktive Stoffe in diesen Produkten befinden.

Solche emulsionsstabilisierenden Verbindungen können auf den verschiedensten Wegen im Laufe der Erdölverarbeitung in die Erdölfraktionen gelangen.

Besonders bei der vertieften Erdölverarbeitung entstehen chemische Stoffe, die emulsionsstabilisierende Wirkungen aufweisen, die über Slopauferarbeitung in die Erdöldestillation und damit in verschiedene primäre Erdöldestillate gelangen.

Oft sind die bekannten Verfahren der Wasserabreicherung aus Kohlenwasserstoffen mit einer Schwerkraftabscheidung in nachgeschalteten Behältern und Tanks verbunden. Hier ergeben sich in Abhängigkeit von der Wassertropfengröße, der Gegenwart emulsionsstabilisierender Stoffe, die schwierig nachweisbar sind, extrem lange Absetzzeiten, die eine zügige Weiterverarbeitung und den Verkauf der Finalprodukte behindern und somit zu Produktionsstörungen führen können.

Andere bekannte Verfahren wie die Separation durch Fliehkraftabscheidung und die Wasserabscheidung mittels elektrischer Wechselfelder sind für die Wasserspurenentfernung ebenfalls nicht geeignet.

Bekannt ist die Entfernung von Feuchtigkeitsspuren aus Gasen mittels Molekularsieben (DD-WP 141 413, 118 193) und mittels chemischer Trocknungsmittel wie konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Kieselgel, die entweder wegen chemischer Reaktion mit den Kohlenwasserstoffen oder der unzureichenden Wasseraufnahmekapazität, oder Korrosionserscheinungen an den Ausrüstungen

oder eines unvertretbar hohen technologischen Aufwandes in der großtechnischen Produktion nicht zur Anwendung kommen.

Es ist weiterhin bekannt, daß Verfahren angewendet werden, bei denen Ionenaustauscher zur Ionen- und/oder Molekülsorption eingesetzt werden, wobei überwiegend wässrige Lösungen eingesetzt werden.

Die Verfahren beinhalten

- die Reinigung von wässrigen Zucker- und/oder Kohlehydratlösungen

DD-Patent	124 499
DE-Patent	15 67 274
	21 23 488
	21 23 085
	21 15 126
USA-Patent	21 23 488
	21 23 085
	19 01 230

- die Gewinnung von Metallen wie
  - . Edelmetalle
  - . seltene Erden, radioaktive Stoffe
  - . Schwermetalle
 aus wässrigen Lösungen
- die Wasseraufbereitung zur Erzeugung von entsalztem Wasser
- die Abtrennung von organischen Verbindungen aus wässrigen Lösungen oder flüssigen organischen Produkten zum Zwecke der Reinigung oder Gewinnung derselben.

Bei allen Verfahren, die mit Ionenaustauschern arbeiten, besteht die Aufgabenstellung, Verbindungen aus Lösungen entweder zum Zwecke der Gewinnung derselben oder der Reinigung der Lösungen abzutrennen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur weitgehenden bis völligen Abscheiden von emulgiertem Wasser aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Erdölfraktionen mit einem Siedeende bis 673 K, anzugeben, daß sich durch einen hohen Abscheidungsgrad, durch Zuverlässigkeit und einen geringen technologischen und energetischen Aufwand auszeichnet.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzuschlagen, das gewährleistet emulgiertes Wasser aus flüssigen Kohlenwasserstoffen völlig oder zu mindestens weitgehend zu entfernen, wobei auch in Gegenwart von emulsionsstabilisierenden Stoffen im Wasser-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine kontinuierliche und zuverlässige Trennung im großtechnischen Einsatz gewährleistet wird.

Der Erfindung liegt desweiteren die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzuschlagen, bei dem sich der Einsatz von Trockenmitteln, wie Kieselgel oder Molekularsiebe die nachfolgend einer Regenerierung vor ihren wiederholtem Einsatz unterzogen werden müssen, erübrigt. Es wurde gefunden, daß eine oder mehrere Schichten aus Sanden und gekörnten Ionenaustauschern bei der Durchleitung von Kohlenwasserstoffen, die emulgiertes Wasser enthalten, koagulierend auf die Wassertropfen wirkt, diese sich dadurch in ihrer Anzahl wesentlich verringern und die restlichen Wassertropfen so vergrößern, daß die Emulsion bricht, so daß sich Wasser und organische Phase völlig oder zumindest weitgehend durch Schwerkraftabscheidung in sehr kurzer Zeit trennen und zwei geschlossene Phasen bilden.

Ein Merkmal der Erfindung ist, daß die verwendeten Sande ein Kornspektrum im Bereich von 0,1 bis 5 mm Durchmesser, vorzugsweise von 0,4 bis 0,6 mm aufweisen müssen, um den gewünschten Trenneffekt zu erreichen.

Ein weiteres Merkmal ist, daß Sande eingesetzt werden, die vor ihrem Einsatz mit Säure behandelt, gewaschen, getrocknet und geglüht werden und das die Sande einen Quarzanteil von mindestens 70 % aufweisen.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß je nach Art der im Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch enthaltenen emulsionsstabilisierenden Stoffe Kationen -oder Anionenaustauscher im Gemisch mit den oben beschriebenen Sanden oder in Schichten angeordnet mit den oben beschriebenen Sanden eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren für die Entfernung von emulgiertem Wasser, das sich durch Strippen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen und nachfolgender Kühlung auf niedrigere Temperaturen bildet, so durchgeführt wird, daß eine oder mehrere Schichten aus vorbehandelten Sanden und Ionenaustauschern horizontal oder vertikal kontinuierlich durchströmt werden.

Während des Durchströmens bricht die Emulsion zusammen, und es bilden sich größere Wassertropfen, die nachfolgend durch Schwerkraftwirkung in einem Beruhigungsraum sich absetzen und eine geschlossene wässrige Phase bildet, die aus dem Prozeß ausgeschleust wird. Mit steigender Dicke der durchströmenden Schicht steigt die Wassertropfengröße in der die Schicht verlassenden organischen Phase an, wodurch die Schwerkraftabscheidung beschleunigt wird. Mit zunehmender durchströmter Schichtdicke wächst der Strömungswiderstand und damit der Energieaufwand bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit an.



Hieraus ergibt sich, daß die Schichtdicke so gewählt wird, daß eine Absetzgeschwindigkeit erreicht wird, die den technologischen Forderungen entspricht.

Ein Vorteil der vorgeschlagenen Verfahren ist, daß die Schicht aus Sanden und Ionenaustauschern gegenüber Verschmutzungen, die im großtechnischen Einsatz nicht zu vermeiden sind, verhältnismäßig unempfindlich im Gegensatz zu bekannten Verfahren sind, so daß lange Betriebszeiten bei guten Wirkungsgraden erreicht werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß die Schichten aus Sanden und Ionenaustauschern keine korrosive Wirkung haben, durch die die flüssigen Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden und sich nicht lösen oder aufquellen.

#### Ausführungsbeispiele

Nachfolgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

##### Beispiel 1

Eine Mischung aus scharfkörnigem Seesand mit einem Kornspektrum von 0,4 bis 0,6 mm und aktiviertem Ionenaustauscher vom Typ AD41 wurde im Volumenverhältnis von 1:1 gemischt.

50 ml des Gemisches wurden in eine stehende Austauschsäule eingefüllt und mit Wasser eingeschlämmt, so daß sich eine Schicht von 150 mm bildete, die nachfolgend mit trübem raffiniertem Dieselkraftstoff des Siedebereiches 453 K bis 673 K, der einen Wassergehalt von 670 ppm aufwies, beschickt wurde.

Am Auslauf der Säule wurde die Durchlaufmenge auf 5 l/h eingeregelt.

Bei einer Ablauftemperatur von 343 K konnte eine geschlossene organische Phase abgenommen werden, die

einen Wassergehalt von 86 ppm aufwies und den Forderungen entsprechend TGL 4938 als "klar und durchsichtig" entsprach.

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf den Abscheidegrad von Wasser wurde die Säule mantelbeheizt und die Emulsion ohne Verzögerung im Temperaturbereich von 348 bis 358 K durch die Schicht geleitet.

Dabei zeigte sich, daß in jedem Fall die auslaufende organische Phase klar und durchsichtig war und die Restwassergehalte mit steigender Temperatur ansteigen aber 150 ppm nicht überschritten.

Der scharfkörnige Seesand wurde vor seinem Einsatz mit verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen und nachfolgend bei 1073 K geglüht.

Sein Quarzgehalt betrug über 70 %.

#### Beispiel 2

Ein senkrechtstehender Zylinder mit 250 mm Durchmesser wurde mit einer 300 mm hohen Schicht scharfkörnigen, nach Beispiel 1 vorbehandelten Grubensand mit einem Kornspektrum von 0,3 bis 2 mm und einem Quarzgehalt von 86 % gefüllt. Über diese Sandschicht wurde eine 100 mm dicke Schicht aus gekörnten aktivierten Ionenaustauscher des Typs Wofalit KS 10 1 angeordnet.

Der Zylinder wurde mit einer Mischung, bestehend aus 30 % straight-run Dieselkraftstoff des Siedebereiches 503 K bis 633 K, aus 20 % entparaffiniertem Mittelölraffinat des Siedebereiches 453 K bis 573 K und aus 50 % hydroraffinierter Dieselkraftstoffkomponente des Siedebereiches 513 K bis 663 K, kontinuierlich mit einer Belastung von  $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$  von oben nach unten durchströmt.

Die eingesetzte Kohlenwasserstoffmischung enthielt emulgiertes Wasser und wies einen Wassergehalt von 1350 ppm auf.

Das ablaufende Kohlenwasserstoffgemisch wurde über einen Absetzbehälter von 0,5 m<sup>3</sup> Inhalt geleitet; in dem sich eine wässrige Phase durch Schwerkraft abscheidete. Die organische Phase enthielt nach der Schwerkraftabscheidung einen Restwassergehalt von 93 ppm.

Die Entwässerung wurde bei einer Produkttemperatur von 313 K durchgeführt.

Das Verfahren wurde über einen Zeitraum von 1200 h ohne Störung betrieben.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Abscheidung von emulgiertem Wasser aus Kohlenwasserstoffen im Temperaturbereich bis maximal 373 K, insbesondere aus Erdöldestillatfraktionen mit einem Siedeende bis 673 K, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohlenwasserstoffe, die emulgiertes Wasser enthalten, durch eine oder mehrere Schichten, bestehend aus Sanden und Kationen- oder Anionenaustauschharzen bei einem Volumenverhältnis Sande zu Austauschharzen von 4:1 bis 1:4, geleitet wird, wobei die eingesetzten Sande einen Quarzanteil von mindestens 70 % aufweisen, die Sande vor ihrem Einsatz mit Säure behandelt, gewaschen, getrocknet und -geglüht werden und ein Kornspektrum von 0,1 bis 5 mm, bevorzugt 0,4 bis 0,6 mm, aufweisen und Ionenaustauscher Verwendung finden, die in saurer oder basischer Form eingesetzt werden.